イオン注入による金属中での 稀ガス原子固体の形成

八木 栄一*

金属中に重い稀ガス原子(Ar, Kr, Xe)をイオン注入すると、注入量が多い場合、室温でも、直径数 nm のこれらの結晶が形成される。fcc, hcp 金属中ではそれぞれ母体金属と同じ結晶構造をもち、格子定数は母体結晶の値とは異なるが、結晶方位は母体結晶方位と揃っている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。これは、しばしば固体バブルと呼ばれ、数 GPa の高圧状態にあり、母体金属が圧力容器の働きをしていることになる。本稿では例として Al 中に 8.0 fJ (50 keV) の Kr を室温で注入した場合について述べる。

図 1 は透過電子顕微鏡像と<110>電子回折斑点で、注入量を $1 \times 10^{18} (\text{Kr}) \text{m}^{-2}$ から増やして行くと、回折斑点は Al 結晶のものを示すが、 $1 \times 10^{19} (\text{Kr}) \text{m}^{-2}$ 付近から小さなキャビティ状のものが観察され、 $1 \times 10^{20} (\text{Kr}) \text{m}^{-2}$ では新たな回折斑点が現れる。回折斑点の解析および新たに現れた回折斑点による暗視野像の観察から、図 1(d)におけるキャビティ状のものは母体金属格子と方位が揃った格子定数が Al より大

図 1 8 fJ (50 keV) Kr を室温で注入された Al の電子顕微鏡像および電子回折斑点。Kr 注入量 (m^{-2}) (a) 1×10^{18} , (b) 4×10^{18} , (c) 1×10^{19} , (d) 1×10^{20} 。

* 理化学研究所副主任研究員(〒351-01 和光市広沢2-1)
Solid Bubble Formation in Metals Implanted with Inert Gas Ions; Eiichi Yagi(The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN), Wako)
Keywords: solid krypton, krypton-vacancy complex, ion implantation, solid bubble, irradiation-enhanced solidification
1995年4月26日受理

きな Kr の fcc 結晶であることがわかる。この結晶は約 620 K で融解し、温度を下げると再び結晶化する⁽⁵⁾。これらバブルの研究は従来主として電子顕微鏡法により行われているが、ここでは、イオンチャネリング法が注入原子の格子内位置についての情報を与えてくれることを利用して、析出の初期段階から固体バブル形成までの過程を調べた結果について述べる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

チャネリング実験は 0.16 pJ (1 MeV) He⁺ ビームにより後方散乱法で 3 つの軸チャネルについてなされた(図 2)。Kr による He 散乱収量の角度収量曲線は、注入量が少ないと、<100>, <111>では母体 Al によるものとはほぼ同じ幅をもった浅いディップを、<110>では浅いディップに重なった中心ピークを示す。Al ディップに対する Kr ディップの相対深さは<100>の方が<111>の場合より浅く 4×10^{18} および 1×10^{19}

図 2 Kr を種々の量注入された Al におけるチャネリング角度収量曲線。点線は R, S, T, O 位置の占有割合がそれぞれ (a) 36, 34, 15, 15%, (b) 30, 40, 10, 20%, (c) 57, 23, 3, 17%, (d) 100, 0, 0, 0% として計算された Kr の角度収量曲線。挿図は T, O 位置のそれぞれのチャネリング軸に垂直な面への投影図。○は Al 原子列を、□は T, または O 位置を示す。

図3 R, S, T, O 位置への Kr 原子の分布の割合の注入量依存性⁽⁸⁾.

図4 (a) T, (b) O 複合体の構造. □; 空孔, ●; Kr 原子.

(Kr) m^{-2} では $\langle 100 \rangle$ で小さな中心ピークが存在する. これらの結果は図2の挿図に示すように Kr 原子がランダム(R)位置, 格子置換(S)位置, 格子間四面体(T)位置, 格子間八面体(O)位置に分布していることを示している⁽⁹⁾. 注入量が $1 \times 10^{20}(\text{Kr})m^{-2}$ になると Kr の角度収量曲線は角度依存性を示さず, すべての Kr 原子は R 位置を占める. 図1によれば, このとき, 多数の固体クリプトンが形成されている. 図2の結果から得られたこれら種々の位置を占める Kr 原子の割合の注入量依存性を図3に示す. T, O 位置占有は, 原子半径の大きな Kr 原子と Al の原子空孔との相互作用が強く Kr 原子が注入の際生成された空孔(V)をそれぞれ4個, 6個捕獲し, KrV_4 , KrV_6 を形成し, 自分自身が T, O 位置に入ったとして解釈される(図4)⁽⁷⁾. また, R 位置占有は, $4 \times 10^{18}(\text{Kr})m^{-2}$ 以上の注入量でその割合が増加し, それに伴いキャビティが観察されるようになることから⁽⁸⁾キャビティ中の Kr 原子, すなわち, 多数の Kr 原子と多数の空孔とからなる集合体中の Kr 原子に対応すると考えられる. T, O 位置占有の割合は注入量とともに減少し, 一方 R 位置占有の割合は増大することから, 図3の結果は, 注入初期の段階で KrV_4 や KrV_6 のような Kr 原子と空孔との複合体が形成され, 注入を続けると, これらが核として働きさらに Kr 原子, 空孔が捕らえられ大きな集合体となって析出が進行することを示している⁽⁸⁾. T, O 複合体はそれぞれ 430, 590 K の焼鈍で分解することが観察された⁽¹⁰⁾. さらに, $1 \times 10^{19}(\text{Kr})m^{-2}$ 注入の試料では未だ固体クリプトンは形成さ

れていないが, 注入後, 室温で $0.16 \text{ pJ}(1 \text{ MeV})\text{He}^+$ 照射により固体クリプトン形成が促進されることが見いだされた. この照射ではエネルギーが高いため He 原子は十分深いところに止まり, Kr 注入された深さ領域には照射欠陥のみをつくる. 照射量が約 $5 \times 10^{20}(\text{He})m^{-2}$ 以上で, Kr の角度収量曲線に, Al ディップの1.5~1.8倍の幅をもった広いディップが現れる⁽¹¹⁾. この広いディップは注入後 683 K で焼鈍した時にも観察され, 固体クリプトンが形成され, この中を注入 He⁺ イオンがチャネリングした結果である⁽⁸⁾ ($1 \times 10^{20}(\text{Kr})m^{-2}$ 注入で観察されなかったのは固体クリプトンの量が多く, 格子の歪が大きくなったためであろう.). $1 \times 10^{19}(\text{Kr})m^{-2}$ 注入の試料では直径 2~4 nm のキャビティが面密度 $(3 \sim 4) \times 10^{16} m^{-2}$ 程度観察される. これが, 照射により固体クリプトンとなる機構は次のように考えられる. このようなキャビティが多数存在するようになると, これらが照射により生じた格子間原子に対する有効な捕獲中心となり, その結果, キャビティ内の空孔が消滅し, キャビティ内の Kr 原子と空孔の数の比が大きくなり, したがって, 圧力が高くなり, 固体形成に必要な圧力のしきい値を超えたキャビティでは固体クリプトンが形成される. この機構は $6 \times 10^{19}(\text{Kr})m^{-2}$ 注入した試料において, より少ない照射量 ($2 \times 10^{20}(\text{He})m^{-2}$) で明らかに幅の広い Kr ディップが観察されたことから支持される⁽¹¹⁾. Kr 注入時にも照射効果が起こっているため, 以上の結果は, Kr 注入による固体クリプトン形成において, 多数のキャビティが存在するようになると, これらによる格子間原子の捕獲が重要な役割をするということを示している.

上記の結果の一部は, 橋本 巖, 山口弘之, M. Hacke, 田中幸基, 岩木正哉氏との共同研究による. また, 研究費の一部は三菱財団からの援助による. これらに感謝申し上げる.

文 献

- (1) A. vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scherrer and D. Kaletta: Phys. Rev. Lett., **53**(1984), 922.
- (2) C. Templier, C. Jaouen, J.-P. Rivière, J. Delafond and J. Grilhé: C. R. Acad. Sci. Paris, **299** Ser. II (1984), 613.
- (3) J. H. Evans and D. J. Mazey: J. Phys., **F15**(1985), L1.
- (4) *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, Ed. by D. S. Donnelly and J. H. Evans, Plenum Press, New York, (1991).
- (5) I. Hashimoto, H. Yorikawa, H. Mitsuya, H. Yamaguchi, K. Takaishi, K. Kikuchi, K. Furuya, E. Yagi and M. Iwaki: J. Nucl. Mater., **149**(1987), 69.
- (6) E. Yagi, M. Iwaki, K. Tanaka, I. Hashimoto and H. Yamaguchi: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **B33**(1988), 724.
- (7) E. Yagi: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., **B39**(1988), 68.
- (8) E. Yagi: I. Hashimoto and H. Yamaguchi: J. Nucl. Mater., **169**(1989), 158.
- (9) 八木栄一: 日本金属学会会報, **27**(1988), 241.
- (10) M. Hacke and E. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn., **64**(1995), 800.
- (11) E. Yagi: Phys. Rev. Lett., **67**(1991), 3804.